

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-343728

(43)Date of publication of application : 29.11.2002

(51)Int.Cl.

H01L 21/205

H01S 5/323

(21)Application number : 2001-151139

(71)Applicant : NEC CORP  
HITACHI CABLE LTD

(22)Date of filing : 21.05.2001

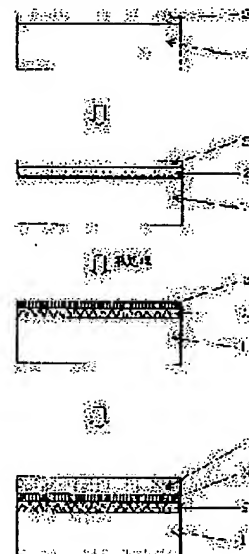
(72)Inventor : USUI AKIRA  
SHIBATA MASATOMO  
OSHIMA YUICHI

(54) GALLIUM NITRIDE CRYSTALLINE SUBSTRATE AND METHOD FOR MANUFACTURING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for manufacturing a GaN single crystalline substrate which is epitaxially grown and has a few defect density.

SOLUTION: A metal film deposited on a substrate having a gallium nitride single crystal on its surface, the substrate deposited with the metal film is heat-treated to form voids in the gallium nitride crystal on the substrate, gallium nitride is further deposited on the substrate having the voids in the gallium nitride crystal to bury the voids, and then a nearly flat single crystalline gallium nitride film is grown on the metal film.



Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

# 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-343728

(P 2 0 0 2 - 3 4 3 7 2 8 A)

(43) 公開日 平成14年11月29日 (2002. 11. 29)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード (参考)
H01L 21/205		H01L 21/205	5F045
H01S 5/323	610	H01S 5/323	5F073

審査請求 未請求 請求項の数23 O L (全11頁)

(21) 出願番号 特願2001-151139 (P 2001-151139)

(22) 出願日 平成13年5月21日 (2001. 5. 21)

(71) 出願人 000004237

日本電気株式会社  
東京都港区芝五丁目7番1号

(71) 出願人 000005120

日立電線株式会社  
東京都千代田区大手町一丁目6番1号

(72) 発明者 碓井 彰

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株  
式会社内

(74) 代理人 100088328

弁理士 金田 暢之 (外2名)

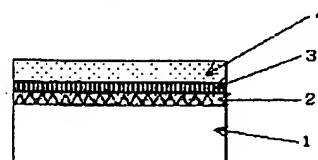
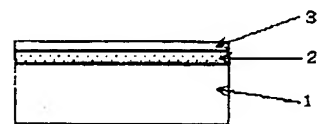
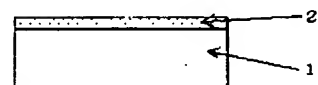
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 窒化ガリウム結晶基板の製造方法及び窒化ガリウム結晶基板

(57) 【要約】

【課題】 欠陥密度の少ないG a N単結晶のエピタキシ  
ヤル成長基板の製造方法を提供する。

【解決手段】 表面に単結晶窒化ガリウムを有する基板  
上に金属膜を堆積し、前記金属膜を堆積した基板に熱処  
理を施して、基板の窒化ガリウム結晶中に空隙を形成  
し、前記窒化ガリウム結晶中に空隙を形成した基板上  
に、さらに窒化ガリウムを堆積させて前記空隙を埋め込  
み、続いて前記金属膜上に略平坦な単結晶窒化ガリウム  
膜を成長させる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 表面に単結晶窒化ガリウムを有する基板上に金属膜を堆積する工程、

前記金属膜を堆積した基板に熱処理を施して、基板の窒化ガリウム結晶中に空隙を形成する工程、

前記窒化ガリウム結晶中に空隙を形成した基板上に、さらに窒化ガリウムを堆積させて、前記空隙を埋め込み、続いて前記金属膜上に略平坦な単結晶窒化ガリウム膜を成長させる工程を含むことを特徴とする、窒化ガリウム結晶基板の製造方法。

【請求項 2】 表面に単結晶窒化ガリウムを有する基板上に金属膜を堆積する工程、

前記金属膜を堆積した基板に熱処理を施して、金属膜に略均一に微細な穴を生じさせると同時に、窒化ガリウム結晶中に空隙を形成する工程、

前記窒化ガリウム結晶中に空隙を形成した基板上に、さらに窒化ガリウムを堆積させて、前記空隙を埋め込み、続いて前記金属膜上に略平坦な単結晶窒化ガリウム膜を成長させる工程を含むことを特徴とする、窒化ガリウム結晶基板の製造方法。

【請求項 3】 表面に単結晶窒化ガリウムを有する基板上に金属膜を堆積する工程、

前記金属膜を堆積した基板に熱処理を施して、前記金属膜を金属窒化膜に変え、かつ、該金属窒化膜に略均一に微細な穴を生じさせると同時に、窒化ガリウム結晶中に空隙を形成する工程、

前記窒化ガリウム結晶中に空隙を形成した基板上に、さらに窒化ガリウムを堆積させて、前記空隙を埋め込み、続いて前記金属膜上に略平坦な単結晶窒化ガリウム膜を成長させる工程を含むことを特徴とする、窒化ガリウム結晶基板の製造方法。

【請求項 4】 前記表面に単結晶窒化ガリウムを有する基板が、単結晶窒化ガリウム基板、サファイア基板上に単結晶窒化ガリウム結晶を積層した構造の基板、または、パターニングされたマスク材料により、窒化ガリウムの選択成長領域を形成した基板上に、単結晶窒化ガリウム結晶を積層した構造の基板のいずれかの基板であることを特徴とする、請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 項に記載の窒化ガリウム結晶基板の製造方法。

【請求項 5】 請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 項に記載の方法により得られる窒化ガリウム結晶基板上に、パターニングされたマスク材料からなる選択成長領域を形成し、前記選択成長領域を形成した基板上に、単結晶窒化ガリウム結晶を、前記マスク材料を埋めこんで積層し、表面を略平坦化する工程を有することを特徴とする、窒化ガリウム結晶基板の製造方法。

【請求項 6】 前記表面に単結晶窒化ガリウムを有する基板の表面が、 $[0001]$  方向に配向していることを特徴とする、請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項に記載の窒化ガリウム結晶基板の製造方法。

【請求項 7】 前記表面に単結晶窒化ガリウムを有する基板の表面が、 $[0001]$  方向に配向しており、かつ前記金属膜が、六方晶系なら  $[0001]$ 、立方晶系なら  $[111]$  軸方向に略配向していることを特徴とする、請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項に記載の窒化ガリウム結晶基板の製造方法。

【請求項 8】 前記金属膜の厚さが  $500\text{ nm}$  以下であることを特徴とする、請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 項に記載の窒化ガリウム結晶基板の製造方法。

10 【請求項 9】 前記窒化ガリウム結晶中の空隙の深さが  $10\text{ nm}$  以上であることを特徴とする、請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 項に記載の窒化ガリウム結晶基板の製造方法。

【請求項 10】 前記熱処理の温度が  $700^\circ\text{C}$  以上であることを特徴とする、請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 項に記載の窒化ガリウム結晶基板の製造方法。

20 【請求項 11】 空隙を形成した窒化ガリウム層における空隙の体積分率を多孔率として、前記空隙を形成した窒化ガリウム膜の多孔率が  $10\%$  以上  $90\%$  未満であることを特徴とする、請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 項に記載の窒化ガリウム結晶基板の製造方法。

【請求項 12】 前記金属膜が  $\text{GaN}$  の分解を促進する触媒作用を持つ金属であることを特徴とする、請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 項に記載の窒化ガリウム結晶基板の製造方法。

【請求項 13】 前記金属膜がチタン又はチタンを含む合金からなることを特徴とする、請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 項に記載の窒化ガリウム結晶基板の製造方法。

30 【請求項 14】 前記熱処理の工程と、その後の窒化ガリウム成長工程が、同一炉内で連続して行われることを特徴とする、請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 項に記載の窒化ガリウム結晶基板の製造方法。

【請求項 15】 請求項 1 乃至 3 及び 5 のいずれか 1 項に記載の方法で製造した単結晶窒化ガリウムエピタキシャル成長基板から、基板の一部を除去し、自立した窒化ガリウム基板を得る工程とを含むことを特徴とする、窒化ガリウムの自立単結晶基板の製造方法。

40 【請求項 16】 金属膜又は金属窒化膜の上下に単結晶窒化ガリウムエピタキシャル成長層を有する構造を含み、金属膜又は金属窒化膜の下地の単結晶窒化ガリウムエピタキシャル成長結晶中に形成された空隙が、下地の単結晶窒化ガリウムエピタキシャル成長結晶よりも転位密度の低い単結晶窒化ガリウムエピタキシャル成長結晶により埋め込まれた構造を有していることを特徴とする、窒化ガリウム単結晶のエピタキシャル成長基板。

【請求項 17】 表面の前記単結晶窒化ガリウムエピタキシャル成長層の転位密度が、 $1 \times 10^8\text{ cm}^{-2}$  以下であることを特徴とする、請求項 16 に記載の窒化ガリウム単結晶のエピタキシャル成長基板。

50 【請求項 18】 表面の前記単結晶窒化ガリウムエピタ

キシャル成長層のX線回折ロッギングカーブの半値幅が、(0002)回折、(10-10)回折ともに $0.1^\circ$ 以下であることを特徴とする、請求項16に記載の窒化ガリウム単結晶のエピタキシャル成長基板。

【請求項19】 表面の前記単結晶窒化ガリウムエピタキシャル成長層の転位密度が、 $1 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ 以下であり、かつ、その表面の平坦性が $500 \mu\text{m}$ の範囲にわたり、基準面 $\pm 0.2 \mu\text{m}$ 以内に入っていることを特徴とする、請求項16に記載の窒化ガリウム単結晶のエピタキシャル成長基板。

【請求項20】 請求項15に記載の方法により得られる自立した窒化ガリウム単結晶基板。

【請求項21】 請求項15に記載の方法により得られ、転位密度が $1 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ 以下であることを特徴とする自立した窒化ガリウム単結晶基板。

【請求項22】 請求項15に記載の方法により得られ、X線回折ロッギングカーブの半値幅が、(0002)回折、(10-10)回折ともに $0.1^\circ$ 以下であることを特徴とする自立した窒化ガリウム単結晶基板。

【請求項23】 請求項15に記載の方法により得られ、転位密度が、 $1 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ 以下であり、かつ、その表面の平坦性が、 $500 \mu\text{m}$ の範囲にわたり、基準面 $\pm 0.2 \mu\text{m}$ 以内に入っていることを特徴とする、自立した窒化ガリウム単結晶基板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、窒化物系化合物半導体の結晶基板及びその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来技術】 窒化ガリウム (GaN)、窒化インジウムガリウム (InGaN)、窒化ガリウムアルミニウム (GaAlN) 等のGaN系化合物半導体は、青色発光ダイオード (LED) やレーザーダイオード (LD) 用材料として、脚光を浴びている。さらに、GaN系化合物半導体は、耐熱性や耐環境性が良いという特徴を活かして、電子デバイス用素子への応用開発も始まっている。

【0003】 GaN系化合物半導体は、バルク結晶成長が難しく、従って実用に耐えるGaNの自立基板は未だ開発途上にある。現在広く実用化されているGaN成長用の基板はサファイアであり、単結晶サファイア基板の上に有機金属気相成長法 (MOVPE法) 等でGaNをエピタキシャル成長させる方法が一般に用いられている。

【0004】 サファイア基板は、GaNと格子定数が異なるため、サファイア基板上に直接GaNを成長させるのでは単結晶膜を成長させることができない。このため、サファイア基板上に一旦低温でAlNやGaNのバッファ層を成長させ、この低温成長バッファ層で格子の歪みを緩和させてからその上にGaNを成長させる方法

が考案された (特開昭63-188983)。この低温成長窒化物層をバッファ層として用いることで、GaNの単結晶エピタキシャル成長は可能になった。しかし、この方法でも、やはり基板と結晶の格子のずれは如何ともし難く、こうして得られたGaNは、 $10^9 \sim 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ もの転位を有している。この欠陥は、GaN系LDを製作する上で障害となる。

【0005】 近年、サファイアとGaNの格子定数差に起因して発生する欠陥の密度を低減する方法として、ELO (Appl. Phys. Lett. 71 (18) 2638 (1997)) や、FIELO (Japan. J. Appl. Phys. 38, L184 (1999))、ペンデオエピタキシー (MRS Internet J. Nitride Semicond. Res. 4S1, G3.38 (1999)) といった成長技術が報告された。これらの成長技術は、サファイア等の基板上に成長させたGaN上に、 $\text{SiO}_2$ 等でパターニングされたマスクを形成し、マスクの窓部からさらにGaN結晶を選択的に成長させて、マスク上をGaNがラテラル成長で覆うようにすることで、下地結晶からの転位の伝播を防ぐものである。これらの成長技術の開発により、GaN中の転位密度は $10^7 \text{ cm}^{-2}$ 台程度にまで、飛躍的に低減させることができるようになった。例えば、特開平10-312971には、この技術の一例が開示されている。

【0006】

【従来技術の問題点】 前述のELOをはじめとする低転位GaNの成長技術は、いずれも $\text{SiO}_2$ などのパターニングされたマスクを形成する工程を必要とする。この工程は、CVD法等による $\text{SiO}_2$ 膜の堆積工程、レジストの塗布工程、フォトリソグラフィ工程、エッチング・洗浄工程等からなり、非常に複雑で多大な時間を要する。また、微細な加工技術を要求されるため、マスク形成の歩留まり (再現性) が悪いという問題もある。さらに、本工程中には多数の熱処理工程、洗浄工程があり、ハンドリングによる基板の汚染、破損の危険性が高い。

【0007】 前記の技術は、上述の通り複雑な工程を要するものの、得られるGaN結晶の転位密度は、必ずしもLD開発にとって満足のいく値にはなっていない。これは、選択成長のためのマスクがある領域と無い領域との差に起因して、成長するGaN中に歪が発生し、結晶の軸が傾くためと考えられており、これについては文献 (例えば、J. Crystal Growth 208 (2000) 804-808) を参照されたい。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、上述の問題を解決すべく、簡便な方法で、欠陥密度の少ないGaN単結晶のエピタキシャル成長基板を得る方法を提供するものである。

【0009】

10

20

30

40

50

【課題を解決するための手段】本発明の特徴は、Ga<sub>2</sub>N中の転位を低減する手段として、Ga<sub>2</sub>N結晶上に金属膜を積層して熱処理を施し、一旦Ga<sub>2</sub>N結晶中に空隙を設けた後、この空隙を再度埋めこむようにしてGa<sub>2</sub>Nを成長させることにある。

#### 【0010】

【発明の実施の形態】したがって、本発明で重要な点は、Ga<sub>2</sub>N結晶中に空隙を有する層の形成方法と、この空隙を埋め込んでGa<sub>2</sub>N単結晶をエピタキシャル成長させる方法にある。

【0011】本発明者らは、Ga<sub>2</sub>Nエピタキシャル層上にTiやNiなどの、Ga<sub>2</sub>Nの分解を促進する触媒作用を有する特定の金属を積層して熱処理を行うと、Ga<sub>2</sub>Nエピタキシャル層中に空隙が形成されることを見出した。水素を含む雰囲気中で熱処理を行えば、空隙の形成はより促進される。さらに本発明者らは、Ti膜表面を窒化すれば、その上にGa<sub>2</sub>N単結晶をエピタキシャル成長させられることも見出した。Ti層は、Ga<sub>2</sub>Nの成長雰囲気中に曝されることで、その表面が自動的に窒化されるため、特に窒化のための工程を設けなくてもよいが、Ga<sub>2</sub>Nエピタキシャル成長の再現性を高めるためには、Ti層の窒化の度合いを制御するための雰囲気制御を、熱処理工程中に設けてやればよい。熱処理雰囲気に、水素と同時に窒素ガス又は窒素原子を含有する化合物ガスを入れることで、空隙の形成と同時にTiの窒化を容易に行うことが可能である。

【0012】こうして形成されたTiN膜には、Tiの厚さが500nmよりも薄い場合、その表面に微小な穴が均一に分散して生じる。この膜の上に、再度Ga<sub>2</sub>Nを成長させると、TiN膜の穴を通して下地Ga<sub>2</sub>N結晶中の空隙が優先的に埋め込まれ、続いてTiN膜上にGa<sub>2</sub>N結晶が成長して、最終的に表面の平坦なGa<sub>2</sub>Nエピタキシャル成長基板が得られる。

【0013】我々は、このようにしてGa<sub>2</sub>Nエピタキシャル結晶を成長させると、結晶中の転位が大幅に低減するという現象を見出した。下地Ga<sub>2</sub>N結晶中に、一旦空隙を形成し、これをTiN膜を介して再度埋め込み成長させることで、空隙を埋め込んで成長するGa<sub>2</sub>N結晶中の転位密度は、もともと下地Ga<sub>2</sub>N結晶中に存在した転位密度よりも、大幅に減少する。更に、空隙以外の場所に残っていた転位も、TiN膜の存在によりTiN膜上で成長するGa<sub>2</sub>N結晶中に引き継がれることがない。こうして、TiN膜上に成長したGa<sub>2</sub>Nエピタキシャル結晶は、転位密度が、 $1 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ 以下にまで低転位化されるのである。

【0014】転位密度低減のためには、Ti膜を付けて下地Ga<sub>2</sub>N結晶中に空隙を形成し、かつ、これをTiN膜を介して埋め込み成長させることが必要である。空隙を設けただけのGa<sub>2</sub>N結晶上に、Ga<sub>2</sub>Nのエピタキシャル成長を行うと、少しは転位が減少するが、空隙以外の

場所に存在する結晶中の転位が、その上に成長するGa<sub>2</sub>N結晶中に引き継がれてしまい、良くて $10^8 \text{ cm}^{-2}$ 程度の転位密度の結晶しか得られない。また、TiN膜上のGa<sub>2</sub>N成長は、特開H10-321954や特開H11-260835をはじめとして、いくつかの特許に引用されているが、いずれも転位低減を目的としたものではないことから明らかなように、それだけでは通常のサファイア上に成長したGa<sub>2</sub>Nエピタキシャル結晶よりも転位密度を低減させることはできない。TiN膜の介在と、空隙の埋め込み成長とが組み合わせられて、はじめて大幅な転位密度低減効果が生じるのである。

【0015】Ga<sub>2</sub>Nの成長法は、MOCVD法（有機金属気相成長法）をはじめとして、MBE法（分子線エピタキシー法）、HVPE法（ハイドライド気相成長法）など、種々の方法を利用することが可能である。

#### 【0016】

##### 【実施例】

#### 【0017】

【実施例1】直径2インチの単結晶サファイアC面基板上に、MOCVD法で、TMG（トリメチルガリウム）とNH<sub>3</sub>を原料として、アンドープGa<sub>2</sub>N層を400nm成長した基板を用意した。次に、このGa<sub>2</sub>Nエピタキシャル基板に、金属Ti膜を20nm蒸着した。Tiを蒸着した基板のX線回折測定結果を図3に示す。Ga<sub>2</sub>Nエピタキシャル基板上で、Tiが[0001]方向に配向している様子が観察された。

【0018】この基板をMOCVD炉内に入れて、H<sub>2</sub>を20%混合したアンモニアの気流中で、1050℃×30minの熱処理を施した。熱処理を施した基板のX線回折測定を行ったところ、図4に示すように、TiNの回折ピークが観察され、金属Ti膜は[111]方向に配向したTiN膜に変わっていることが確認された。また、その表面及び断面をSEMで観察したところ、それぞれ図5、図6のような構造になっていた。即ち、TiN膜の表面には、0.1μm程度の間隔で微小な穴が均一に開いており、下地のGa<sub>2</sub>N結晶には深さ～400nmの空隙ができて、断面が三角形の残ったGa<sub>2</sub>N結晶の頂点で、TiN膜が支えられているような構造である。断面SEM写真から見積もった空隙の多孔率は約65%であった。

#### 【0019】

【実施例2】実施例1と同様に、直径2インチの単結晶サファイアC面基板1上に、MOCVD法で、TMGとNH<sub>3</sub>を原料として、アンドープGa<sub>2</sub>N層2を400nm成長した基板を用意した。このGa<sub>2</sub>Nエピタキシャル基板に、金属Ti膜3を20nm蒸着し、これをMOCVD炉内に入れて、H<sub>2</sub>を20%混合したアンモニア気流中で、1050℃×30minの熱処理を施した。さらに引き続き、同炉内で、Ti膜上にTMGとアンモニアを原料として、1050℃でGa<sub>2</sub>N膜4を2μm成

長した。この各工程における基板の断面構造を、図2に模式的に示す。

【0020】得られたGa<sub>0.4</sub>N<sub>0.6</sub>エピタキシャル基板の表面は、非常に平坦で、顕微鏡観察およびSEM観察により、サファイア基板上に低温成長バッファ層を介して成長した既存のGa<sub>0.4</sub>N<sub>0.6</sub>エピタキシャル基板と比較して、同等かそれ以上の良好な表面状態となっていることを確認した。

【0021】この基板を割り、その断面をSEMで観察したところ、図1に示すように、Ga<sub>0.4</sub>N<sub>0.6</sub>下地層2'中に形成された空隙は、すべて新たに成長したGa<sub>0.4</sub>N<sub>0.6</sub>結晶で埋め尽くされており、その上にTiN層3'を介して平坦なGa<sub>0.4</sub>N<sub>0.6</sub>層4が堆積されている構造になっていることが確認できた。

【0022】基板の表面を原子間力顕微鏡で観察し、表面のピットの密度を測定したところ、 $2 \times 10^6$ 個/cm<sup>2</sup>と、非常に少なく、結晶性の高いGa<sub>0.4</sub>N<sub>0.6</sub>単結晶基板が得られていることを確認した。

【0023】この基板のX線回折測定を行ったところ、Ga<sub>0.4</sub>N<sub>0.6</sub>(0002)面回折ロッピングカーブの半値幅は、基板面内のどこを測定しても約80sec、また、(10-10)面回折ロッピングカーブの半値幅も、基板面内のどこを測定しても約130secと、良好で均一な結晶性を有していることが確認できた。

【0024】この基板の表面粗さを、表面段差計を用いて測定したところ、基板の中央、右端、左端、上端下端の5箇所の測定箇所すべてにおいて、表面高さは基準面±0.1μm以内に入っていることを確認した。

【0025】

【実施例3】直径2インチの単結晶サファイアC面基板上に、MOCVD法で、TMGとNH<sub>3</sub>を原料として、アンドープGa<sub>0.4</sub>N<sub>0.6</sub>層を500nm成長した基板を用意した。このGa<sub>0.4</sub>N<sub>0.6</sub>エピタキシャル基板上に、金属Ti膜を25nm蒸着し、これをMOCVD炉内に入れて、H<sub>2</sub>を20%混合したArの気流中で、1050℃×10minの熱処理を施した後、雰囲気ガスをN<sub>2</sub>に換えて、更に1050℃×30minの熱処理を施した。その後、引き続き、同炉内で、Ti膜上にTMGとアンモニアを原料として、1050℃でSiドープGa<sub>0.4</sub>N<sub>0.6</sub>膜を2μm成長した。

【0026】得られたGa<sub>0.4</sub>N<sub>0.6</sub>エピタキシャル基板の表面は、非常に平坦で、顕微鏡観察およびSEM観察により、サファイア基板上に低温成長バッファ層を介して成長した既存のGa<sub>0.4</sub>N<sub>0.6</sub>エピタキシャル基板と比較して、同等かそれ以上の良好な表面状態となっていることを確認した。この基板のX線回折測定を行ったところ、Ga<sub>0.4</sub>N<sub>0.6</sub>(0002)面回折のロッピングカーブの半値幅は、基板面内のどこを測定しても約120secと、良好で均一な結晶性を有していることが確認できた。また、X線回折測定では、TiN(111)面の回折ピークも観察

されており、蒸着したTiが窒化されていることが確認できた。

【0027】この基板を割り、その断面をTEMで観察したところ、実施例2の場合と同様に、図1に示すような、サファイア基板1上に空隙の埋め込まれたGa<sub>0.4</sub>N<sub>0.6</sub>層2'があり、その上にTiの窒化膜層3'を介して平坦なGa<sub>0.4</sub>N<sub>0.6</sub>層4が堆積されている構造になっていることが確認できた。空隙の埋め込まれた領域は、TEM写真観察ではその境界を明らかにすることは難しい。しかし、TEMで観察される転位の密度が、通常のMO成長Ga<sub>0.4</sub>N<sub>0.6</sub>で観察される $10^8 \sim 10^{10}$ cm<sup>-2</sup>に比べて、 $10^3$ cm<sup>-2</sup>程度にまで大幅に減少していたことから、一旦空隙が形成され、その後、下地Ga<sub>0.4</sub>N<sub>0.6</sub>層よりも転位密度の低い結晶で埋め込まれたことが判明した。Ga<sub>0.4</sub>N<sub>0.6</sub>中の転位は、熱処理を施すだけで減少することはないので、下地結晶中の転位が、もとの状態よりも減少しているかどうかを確認すれば、本考案の空隙の形成・埋め込み成長ができていたかどうか、が判別できる。

【0028】この成長法は、10runにわたって再現性が良好であることも確認された。

【0029】

【実施例4】直径2インチの単結晶サファイアC面基板上に、MOCVD法で、TMGとNH<sub>3</sub>を原料として、アンドープGa<sub>0.4</sub>N<sub>0.6</sub>層を500nm成長した基板を用意した。このGa<sub>0.4</sub>N<sub>0.6</sub>エピタキシャル基板上に、金属Ti膜を30nm蒸着し、これをMOCVD炉内に入れて、H<sub>2</sub>を80%+NH<sub>3</sub>20%の混合気流中で、1050℃×30minの熱処理を施した。この基板を一旦炉外に取り出し、顕微鏡で基板表面に図5と同様の微細な穴の明いたTiN膜ができていることを確認した後、HVPE炉内に移して、Ga<sub>0.4</sub>N<sub>0.6</sub>を300μm堆積した。成長に用いた原料は、NH<sub>3</sub>とGaClであった。成長条件は、常圧、基板温度1050℃で、成長速度は80μm/hである。

【0030】得られたGa<sub>0.4</sub>N<sub>0.6</sub>エピタキシャル基板の表面は、非常に平坦で、顕微鏡観察およびSEM観察により、従来のHVPE法によるSiO<sub>2</sub>マスクを使った選択成長Ga<sub>0.4</sub>N<sub>0.6</sub>エピタキシャル基板と比較して、格段に表面モルフォロジーの段差が少なく、良好な表面状態となっていることを確認した。

【0031】この基板を割り、その断面をSEMで観察したところ、Ga<sub>0.4</sub>N<sub>0.6</sub>下地層中に形成された空隙は、すべて新たに成長したGa<sub>0.4</sub>N<sub>0.6</sub>結晶で埋め尽くされており、その上にTiN層を介して平坦なGa<sub>0.4</sub>N<sub>0.6</sub>層が堆積されている構造になっていることが確認できた。

【0032】基板の表面を250℃に加熱した磷酸と硫酸の混合液中で120分エッチングし、表面に現れたピットの密度をSEMを用いて測定したところ、 $1 \times 10^7$ 個/cm<sup>2</sup>と、非常に少なく、結晶性の高いGa<sub>0.4</sub>N<sub>0.6</sub>単結晶基板が得られていることを確認した。

【0033】この基板のX線回折測定を行ったところ、GaN(0002)面回折ロッピングカーブの半値幅は、基板面内のどこを測定しても約90sec、また、(10-10)面回折ロッピングカーブの半値幅も、基板面内のどこを測定しても約150secと、良好で均一な結晶性を有していることが確認できた。

【0034】この基板の表面粗さを、表面段差計を用いて測定したところ、基板の中央、右端、左端、上端下端の5箇所の測定箇所すべてにおいて、表面高さは基準面±0.1μm以内に入っていることを確認した。

【0035】

【実施例5】直径2インチの単結晶サファイアC面基板1上に、MOCVD法で、TMGとNH<sub>3</sub>を原料として、アンドープGa<sub>0.9</sub>N層5を1μm成長した基板を用意した(図7参照)。この基板上に、熱CVD法によりSiO<sub>2</sub>膜6を0.5μm堆積し、フォトリソグラフィ工程により、SiO<sub>2</sub>膜に<11-20>と平行にストライプ状の窓を開け、Ga<sub>0.9</sub>N層5を露出させた。窓の幅は3μm、マスクの幅は7μmである。この基板をHVPE炉内に入れ、GaClとNH<sub>3</sub>を原料として、Ga<sub>0.9</sub>N膜2を100μm成長した。成長条件は、常圧、基板温度1050℃で、成長速度は80μm/hである。Ga<sub>0.9</sub>Nは、はじめ窓部のGa<sub>0.9</sub>N5上に選択的に成長し、マスクの溝部が埋まるとマスク上では横方向成長で基板全面を覆い、最終的に平坦な表面を持つGa<sub>0.9</sub>N膜2となった。

【0036】このようにして得られた基板上に、金属Ti膜3を30nm蒸着し、これをMOCVD炉内に入れて、H<sub>2</sub>を50%+NH<sub>3</sub>50%の混合気流中で、1040℃×40minの熱処理を施し、表面のGa<sub>0.9</sub>N層2'中に空隙を形成した。

【0037】次に、空隙を形成した基板を再度HVPE炉に移して、TiN膜上にNH<sub>3</sub>とGaClを原料とし、SiH<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>をドーパントとして、1050℃でSiドーパGa<sub>0.9</sub>N膜4を300μm成長した。

【0038】得られたGa<sub>0.9</sub>N単結晶エピタキシャル基板の表面を原子間力顕微鏡で観察し、表面のピットの密度を測定したところ、 $1 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$ と非常に少なく、結晶性の高いGa<sub>0.9</sub>N単結晶エピタキシャル基板が得られていることを確認した。また、この基板のX線回折測定を行ったところ、Ga<sub>0.9</sub>N(0002)面回折ロッピングカーブの半値幅は、基板面内のどこを測定しても約80sec、また、(10-10)面回折ロッピングカーブの半値幅も、基板面内のどこを測定しても約110secと、良好で均一な結晶性を有していることが確認できた。さらに、この基板の表面粗さを、表面段差計を用いて測定したところ、基板の中央、右端、左端、上端下端の5箇所の測定箇所すべてにおいて、表面高さは基準面±0.15μm以内に入っていることを確認した。

【0039】

【実施例6】実施例5で得られたGa<sub>0.9</sub>Nエピタキシャル成長基板を、弗化水素酸と硝酸の混合液中に浸漬したところ、TiN層が選択的にエッチングされ、表面のGa<sub>0.9</sub>N層だけが、割れたり、クラックが入ることなく剥がれた。その結果、厚さ300μmのGa<sub>0.9</sub>N単結晶の自立基板4が得られた。

【0040】本実施例のGa<sub>0.9</sub>Nエピタキシャル基板作製工程を、実施例5の工程から合わせて図7に模式的に示す。

10 【0041】得られたGa<sub>0.9</sub>N自立単結晶基板の反りを、測定したところ、基板の反りの曲率半径は約2mと、非常に平坦な基板ができていることが確認できた。

【0042】

【実施例7】実施例2の方法により得られたGa<sub>0.9</sub>Nエピタキシャル基板上4に、熱CVD法でSiO<sub>2</sub>膜6を0.5μm堆積し、フォトリソグラフィ工程により、SiO<sub>2</sub>膜に<11-20>と平行にストライプ状の窓を開け、Ga<sub>0.9</sub>N層4を露出させた(図8参照)。窓の幅は3μm、マスクの幅は7μmである。次に、この基板をHVPE炉内に入れ、GaClとNH<sub>3</sub>を原料として、Ga<sub>0.9</sub>N膜を300μm成長した。成長条件は、常圧、基板温度1050℃で、成長速度は80μm/hである。Ga<sub>0.9</sub>Nは、はじめ窓部のGa<sub>0.9</sub>N上に選択的に成長し、マスクの溝部が埋まるとマスク上では横方向成長で基板全面を覆い、最終的に平坦な表面を持つGa<sub>0.9</sub>N膜となった。

【0043】得られた基板の表面を250℃に加熱した燐酸と硫酸の混合液中で120分エッチングし、表面に現れたピットの密度をSEMを用いて測定したところ、 $9 \times 10^5 \text{ 個}/\text{cm}^2$ と、非常に少なく、結晶性の高いGa<sub>0.9</sub>N単結晶基板が得られていることを確認した。

【0044】

【実施例8】実施例7で得られたGa<sub>0.9</sub>Nエピタキシャル成長基板を、弗化水素酸と硝酸の混合液中に浸漬したところ、TiN層が選択的にエッチングされ、TiN層よりも上方のGa<sub>0.9</sub>N層が、割れたり、クラックが入ることなく剥がれた。得られたGa<sub>0.9</sub>N単結晶基板中には、SiO<sub>2</sub>マスクが埋めこまれているので、この基板を裏面側から研磨し、マスク部を除去した。その結果、厚さ300μmのGa<sub>0.9</sub>N単結晶の自立基板4が得られた。

【0045】本実施例のGa<sub>0.9</sub>Nエピタキシャル基板作製工程を、実施例7の工程から合わせて図8に模式的に示す。

【0046】

【最適実施例】最適実施例の望ましい条件は次の通りである。

【0047】本法に用いるサファイア基板の表面は、

【0001】方向(C軸方向)に配向していることが望ましい。これは、積層するGa<sub>0.9</sub>N層、金属層及び窒化された金属層が、六方晶系なら[0001]、立方晶系なら



ら [ 1 1 1 ] 軸方向に配向するようにし、最終的に最表面の GaN エピタキシャル成長層を C 面単結晶とするためである。サファイア基板は、[ 0 0 0 1 ] 方向から  $1^\circ$  以内であれば、オフ角がついていても構わないが、 $1^\circ$  以上傾くと、金属膜の配向性が失われ、最表面に GaN の単結晶を成長させることができなくなってしまうという問題が現れる。

【0048】GaN エピタキシャル基板上に堆積する金属膜の厚さは、500 nm 以下であることが望ましい。窒化された後の金属膜は、窒化前の金属膜よりも厚くなる可能性があるが、ここでは、窒化前の金属膜の厚さと言うものとする。これは、金属膜の厚さが 500 nm よりも厚くなると、金属膜が窒化された際に、微細な穴が形成されにくくなり、下地 GaN 層の埋め込み成長が難しくなるためである。また、金属膜が厚くなると、膜表面の平坦性が損なわれ、ひいてはその上の GaN エピタキシャル成長層に欠陥が発生したり、ひどい場合には単結晶成長が阻害されてしまうこともある。

【0049】金属膜に生じさせる微細な穴は、空隙の埋め込みが可能な範囲で微細かつ均一に分散していることが望ましく、理想的には穴の径及び穴同士の間隔が 0.1  $\mu$ m オーダーになっていることが望ましいが、下地 GaN 層の厚さ、金属膜の厚さ、金属膜の材質、熱処理条件、その後の GaN 結晶成長条件等の組み合わせによって、転位低減効果の現れる境界条件が異なるため、一概に規定することはできない。

【0050】下地 GaN 層に形成される空隙の深さは、10 nm 以上であることが望ましい。これは、空隙の深さが 10 nm よりも浅いと、空隙を埋めて成長する GaN 中に転位が出現し、金属窒化膜上に成長する GaN 中の転位密度が低減できなくなってしまうからである。

【0051】窒化ガリウム膜中に空隙を形成する熱処理は、700℃以上の温度で行うことが望ましい。これは、700℃よりも低い温度では、GaN の分解がほとんど起こらず、空隙の形成効率が著しく落ちるためである。

【0052】空隙を有する窒化ガリウム膜の多孔率は、10%以上90%未満であることが望ましい。これは、多孔率が10%未満だと、転位密度の低減効果がほとんど得られなくなるためである。また、多孔率が90%よりも大きくなると、その上の GaN の結晶成長中に金属膜が部分的に剥離を起こし、GaN の単結晶成長が阻害されてしまうためである。

【0053】本発明に用いる金属膜は、チタン又はチタンを含む合金からなることが望ましいが、GaN の分解を促進する触媒作用を有する金属であれば、応用が可能である。具体的には、Fe, Ni, Zr, Hf, W, Pt などが利用できる。

【0054】窒化ガリウム膜中に空隙を形成するための熱処理の工程と、その上へ窒化ガリウムを成長する工程

は、同一炉内で連続して行われることが望ましい。これは、基板表面の清浄性を保ち、高純度で欠陥の少ない GaN エピタキシャル成長を再現良く行うためのものである。

【0055】本発明により得られる GaN 単結晶エピタキシャル成長基板又は GaN 自立単結晶基板の転位密度は、 $1 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$  以下であることが望ましい。これは、転位密度が  $1 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$  より多いと、この基板を用いて作成した素子、特にレーザーダイオードの信頼性が悪化してしまうためである。

【0056】本発明により得られる GaN 単結晶エピタキシャル成長基板又は GaN 自立単結晶基板の結晶性は、4 結晶モノクロによる  $\text{CuK}\alpha_1$  単色 X 線を用いた (0002) 及び (10-10) 回折ロッギングカーブの半値幅 (FWHM) が共に  $0.1^\circ$  以下であることが望ましい。各ロッギングカーブの半値幅は、それぞれ GaN 結晶グレインの傾き角及びねじれ角に対応するもので、通常のサファイア上成長 GaN では、ねじれ角が  $0.1^\circ$  を下回ることはない。これらの値が  $0.1^\circ$  より大きいと、GaN 結晶中の転位密度は  $1 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$  を超えてしまい、前述のような問題が生じることとなる。

【0057】本発明により得られる GaN 単結晶エピタキシャル成長基板又は GaN 自立単結晶基板の表面平坦性は、500  $\mu$ m の範囲にわたり、基準面  $\pm 0.2 \mu$ m 以内に入っていることが望ましい。500  $\mu$ m の範囲というのは、通常の GaN レーザーダイオードの素子長であり、この範囲内で基板表面の平坦性が基準面  $\pm 0.2 \mu$ m 以内に入っていないと、レーザーダイオードを作成したときの光取り出し効率が著しく低下してしまうためである。

【0058】

【他の実施例】金属膜上に成長する GaN に替えて、窒化アルミニウムガリウムや窒化ガリウムインジウムなどの 3 元混晶の単結晶自立基板を製造することも可能である。

【0059】Mg 等をドーブした p 型 GaN 基板の製造にも応用が可能である。単体の金属膜に替えて、合金膜を用いる変形例が考えられる。

【0060】金属膜表面に、サーファクタント効果を有するシリコンなどの元素を吸着させてから GaN 膜を成長し、欠陥密度をより低減させる方法が考えられる。

【0061】マスクを用いた選択成長に関し、実施例ではストライプ状のマスクパターンを用いた例を述べたが、点状の窓や市松模様状の窓など、種々のマスクパターンの使用が考えられる。

【0062】

【用途】本発明により得られる GaN 単結晶のエピタキシャル基板及び自立基板は、GaN 系デバイス用の基板として、広く用いることができる。特に、レーザーダイ



13

オード用の基板として用いると、欠陥密度の低い良質な GaN 系結晶が得られるため、信頼性の高い高性能なレーザーダイオードを作成することができるようになる。

【0063】

【発明の効果】本発明を用いることで、簡便なプロセスで低転位密度の GaN 単結晶エピタキシャル成長基板を得ることができる。本発明により得られる GaN 単結晶エピタキシャル成長基板の転位密度は、GaN レーザーダイオード開発に十分耐えられるレベルのものである。また、本発明の GaN 単結晶エピタキシャル成長基板の製造方法は、従来の ELO をはじめとするパターニングされたマスクを用いる成長法に比べ、フォトリソグラフィ工程を含まないため、作業に熟練が必要とされず、工程が短時間で済み、歩留まりが高い、従って、安価に GaN 単結晶エピタキシャル成長基板を製造することが可能である。また、フッ酸などの危険な薬品を使用する必要も無く、有機溶剤での洗浄工程もほとんど必要なくなるため、安全で環境に優しいという利点もある。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の一実施例を示す、GaN エピタキシャル成長基板の断面構造図である。

【図 2】本発明の一実施例を示す、GaN エピタキシャル成長基板の製造工程を示す模式図である。

【図 3】下地となる GaN エピタキシャル成長基板上に

14

Ti を蒸着した基板の X 線回折測定結果である。

【図 4】下地となる GaN エピタキシャル成長基板上に Ti を蒸着し、熱処理を施した基板の X 線回折測定結果である。

【図 5】下地となる GaN エピタキシャル成長基板上に Ti を蒸着し、熱処理を施した基板の表面 SEM 写真（図面代用写真）である。

【図 6】下地となる GaN エピタキシャル成長基板上に Ti を蒸着し、熱処理を施した基板の断面 SEM 写真（図面代用写真）である。

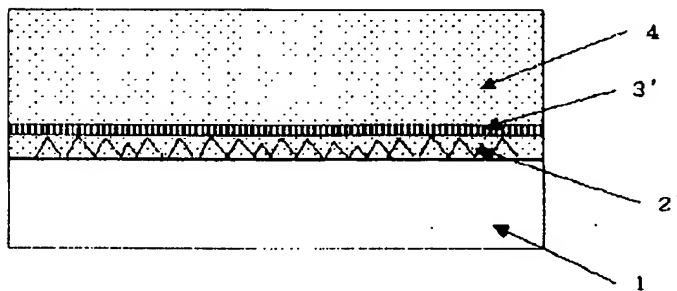
【図 7】本発明の他の実施例を示す、GaN 自立基板の作製工程を示す模式図である。

【図 8】本発明の他の実施例を示す、GaN 自立基板の作製工程を示す模式図である。

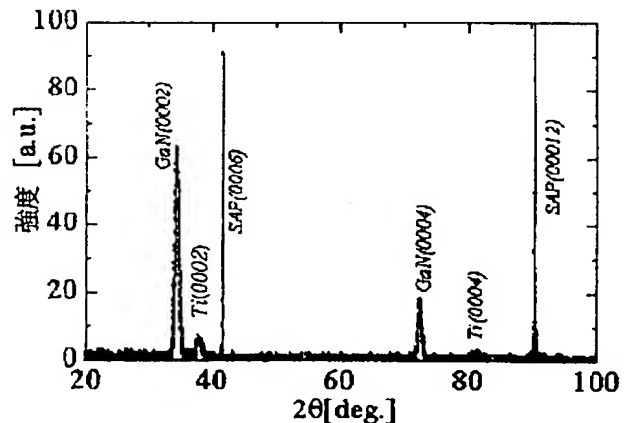
【符号の説明】

- 1 サファイア基板
- 2 空隙を形成するための GaN 層
- 2' 空隙を埋め込まれた GaN 層
- 3 金属膜
- 3' 微細な穴のあいた金属窒化膜
- 4 GaN 単結晶層
- 5 MOCVD 法で成長した GaN 層
- 6 SiO<sub>2</sub> 膜
- 6' 選択成長用 SiO<sub>2</sub> マスク

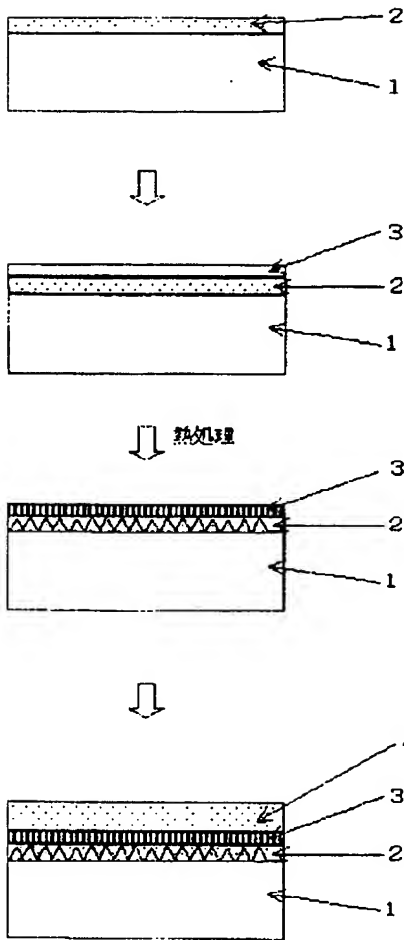
【図 1】



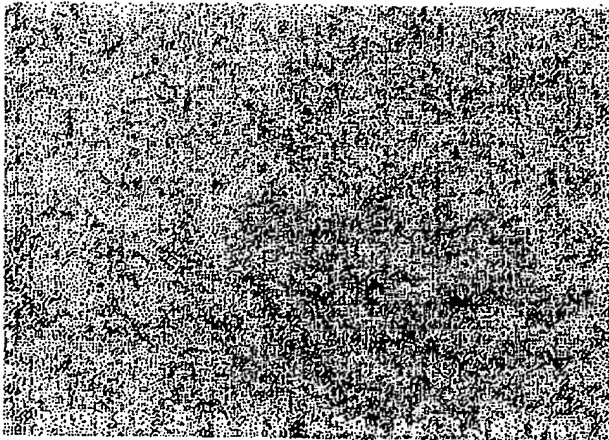
【図 3】



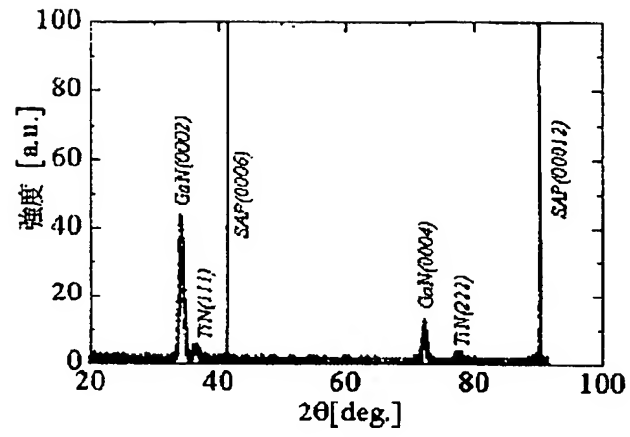
【図2】



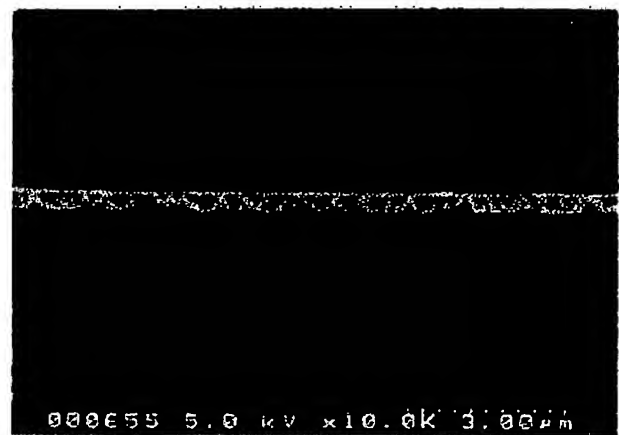
【図5】



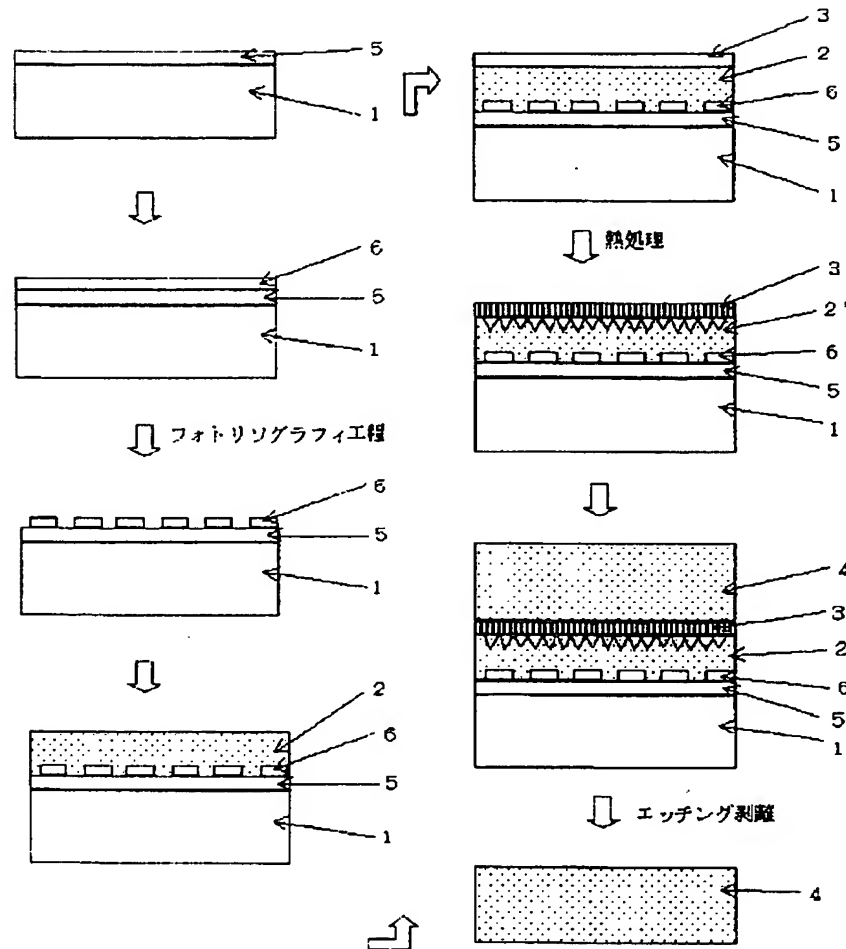
【図4】



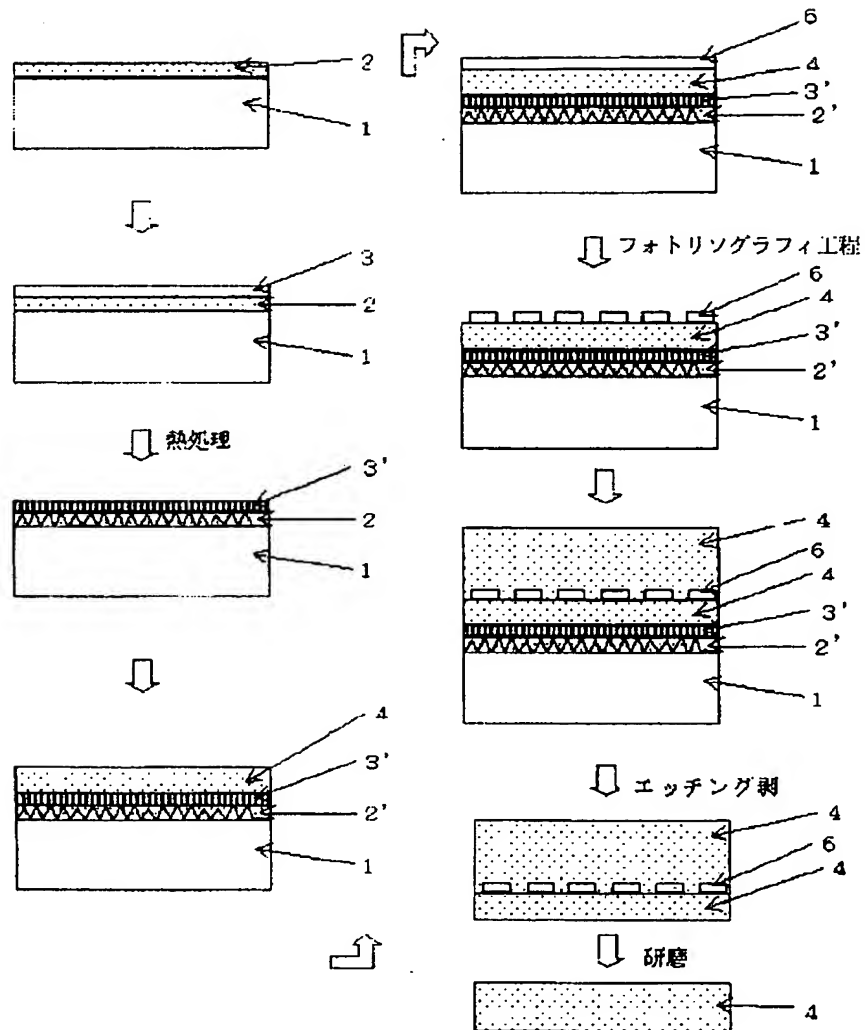
【図6】



【図 7】



【図 8】



フロントページの続き

(72)発明者 柴田 真佐知  
茨城県土浦市木田余3550番地 日立電線株  
式会社アドバンスリサーチセンタ内

(72)発明者 大島 祐一  
茨城県土浦市木田余3550番地 日立電線株  
式会社アドバンスリサーチセンタ内

Fターム(参考) 5F045 AA04 AA18 AB14 AB40 AC08  
AC12 AF04 AF09 AF13 BB12  
CA12 DB02 HA16 HA25  
5F073 CB02 CB05 DA05 DA07 EA28

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**